=JP06-306400

94-318357/40

A97 D25 E19 G04 L03 M12 (D21)

*EP 620270-A2

COLGATE PALMOLIVE CO

93,04.12 93US-045071 (94.10.19) C11D 7/50, 3/43, 7/24
Liq. cleaning compsn. for removal of grease or tar - without mechanical action, comprising a polar solvent, a non-polar or weakly polar solvent and a low molecular wt. amphiphile. (Eng)
C94-144999 R(AT BE CH DE DK ES FR GB IE IT LI LU NL SE)
Addnl. Data: OLDENHOVE L, BROZE G
94.04.11 94EP-302519

A liq. cleaning compsn. pref. having a surface tension of 10-35 mN/m, incorporates at least:

(a) a polar solvent;

(b) a water soluble or water dispersible low molecular wt. amphiphile or a water soluble or water dispersible surfactant or a mixt. of amphiphile and surfactant; and

(c) a non-polar or weakly polar solvent; the proportions of (a), (b), and (c) being at or near the frictional point for the materials at which the

mixt. exists as a single phase.

<u>USE</u>

The compsn. is particularly useful as a pre-spotting agent for

A(12-W12A, 12-W12B) D(11-D1B) E(10-B1B, 10-B1D, 10-D3A, 10-D3D, 10-E4H, 10-E4J, 10-E4L2, 10-E4L3, 10-E4M3, 10-H1D) G(2-A3C, 4-B8) L(3-H4E6, 3-H4E9) M(12-A1, 12-

laundry and as a pretreatment for dishes. The compsn. can also be used as a basic formulation for applications including oral compsns. cosmetics, floor cleaners, bleach compsns. flux removers for printed circuit boards, engine cleaners, degreasers and deinking compsns.

The cleaning compsns. provide increased grease and tar removal capabilities without mechanical action.

PREFERRED MATERIALS

(a) the polar solvent is water.

(a) the polar solvent is water.

(b) the amphiphile is an organic cpd. having a water insoluble hydrophobic portion which has a partial polar parameter and hydrogen bonding parameter, both of which are less than 5(MPa)², and a water soluble hydrophilic portion which has a partial hydrogen bonding solubility parameter greater than 10(MPa)¹/2. Pref. the amphiphile is selected from: alkylene glycol alkyl ethers, polyethylene derivs. of

EP 620270-A+

(4) 1994 Derwent Information Ltd

formula (I):

 C_xH_{2+1} -O-(CH₂CH₂-O-)_y-H (I) x or y = 1-6; 4-8C polyols; 5-7C polyamines; 5-7C polyamides; and 2-

(c) the non-polar or weakly polar solvent has a dispersion solubility parameter greater than 10(MPa)^1/2 and a hydrogen bonding solubility parameter of less than 15(MPa)^1/2. Pref. the non-polar or weakly polar solvent is selected from: 5-25C alkanes and cycloalkanes; 12-24C aryl alkanes; 6-14C aliphatic and

aromatic oils; 10-40C terpenes; and esters of formula (II)

R-COOR1

R, R₁ = 7-24C alkyl or 6-16C aliphatic hydrocarbon.

The compsn. comprising: 15-85 wt. % of the polar solvent; 5-60 wt. % of the amphiphile; and 15-55 wt. % of the non-polar or weakly polar solvent; and opt. further comprising: an anionic surfactant and/or a water-soluble acid.

A liq. cleaning compsn. comprising: 33.03 wt. % water; 33.94 wt. % triethylene glycol hexyl ether; and 33.03 4-heptanone; viscosity = 6x10⁻³ Pa. sec. (25 ° C, 100 sec -1); surface tension = 25.9

mN/m. (15pp2104DwgNo.0/2)

EP 620270-A

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-306400

(43)公開日 平成6年(1994)11月1日

(51)Int.Cl.⁵

識別配号 庁内整理番号 FΙ

技術表示箇所

C11D 17/00 1/72 3/20

審査請求 未請求 請求項の数45 OL (全 14 頁)

(21)出願番号

特顏平6-73380

(22)出願日

平成6年(1994)4月12日

(31)優先権主張番号 045071

(32)優先日 (33)優先権主張国

米国 (US)

1993年 4 月12日

(71)出顧人 590002611

コルゲート・パーモリブ・カンパニー

COLGATE-PALMOLIVE C

OMPANY

アメリカ合衆国ニューヨーク州10022, ニ

ューヨーク, パーク・アベニュー 300

(72)発明者 ルーイス・オルデンホーヴェ

ペルギー王国ペー-3870 ヘクス,メーア

ストラート 2

(72)発明者 ギュイ・ブローズ

ベルギー王国ベーー4330 グラスーオロー

ニュ, リュー・クラスカン 32

(74)代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外 6 名)

(54)【発明の名称】 近三臨界点組成物

(57)【要約】

【目的】 いずれの機械的作用も用いることなく脂肪ま たはタールの除去に有用な水性三臨界点洗浄剤組成物を 提供すること。

【構成】 本発明は、いずれの機械的作用も用いること なく脂肪またはタールの除去に有用である水性洗浄剤組 成物に関する。特に、本組成物は、三臨界点で互いに一 緒にして一つの連続体を生成して水性洗浄剤組成物を生 成する3種類の液相由来であり、そこにおいて、該3種 類の相は少なくとも極性溶剤、非極性溶剤または弱極性 溶剤および水溶性または水低分子量水分散性両親媒性物 質を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面張力が約10~35mN/mであ り、少なくとも極性溶剤、水溶性または水分散性低分子 量両親媒性物質および非極性または弱極性溶剤を含み、 そして互いにほぼ化学的に同一である3種類の共存しう る液相由来である液体洗浄剤組成物であって、該3種類 の共存しうる液相は、その状態の瞬時の変化が可逆平衡 によってそれら全部を1種類の単一相に変換しうるかま たはそれらを互いに一緒にして一つの連続体にして該組 成物を生成しうるような状態にあり、その第一相は極性 10 溶剤に最も富み、第二相は水溶性または水分散性低分量 両親媒性物質に最も富み、そして第三相は非極性または 弱極性溶剤に最も富み、そして該第一相および該第二相 間の界面張力は0~約1x10-3mN/mであり、第 二相および第三相間の界面張力は0~約1x10⁻³ m N/mであり、そして第一相および第三相間の界面張力 は0~約1 x 10- mN/mである上記組成物。

【請求項2】 前記極性溶剤が濃度約15~約85重量%で水であり、両親媒性物質は、両方とも約5(MPa)1/2未満である部分極性バラメーターおよび水素 20結合性バラメーターを有する水不溶性疎水性部分並びに約10(MPa)1/2より大の部分水素結合性溶解バラメーターを有する水溶性親水性部分を有する有機化合物であり:該両親媒性物質は濃度約5~約60重量%で存在し;そして前記非極性溶剤または弱極性溶剤は、約10(MPa)1/2より大の分散溶解バラメーターおよび約15(MPa)1/2未満の水素結合性溶解バラメーターを有し、該非極性溶剤または弱極性溶剤は濃度約15~約55重量%で存在している請求項1に記載の組成物。 30

【請求項3】 前記低分子量両親媒性物質が、アルキレングリコールアルキルエーテル、式

 $C_x H_{2x+1} - O - (CH_2 CH_2 - O -)$ 、-H (式中、xまたはyは $1 \sim 6$ である)を有するボリオキシエチレン誘導体、約4個~約8個の炭素原子を有するボリオール、約5個~約7個の炭素原子を有するボリアミン、約5個~約7個の炭素原子を有するボリアミドおよび約2個~約4個の炭素原子を有するアルカノールから本質的に成る群より選択される請求項2に記載の組成物

【請求項4】 前記非極性溶剤または弱極性溶剤が、約5個〜約25個の炭素原子を有するアルカンおよびシクロアルカン、約12個〜約24個の炭素原子を有するアリールアルカン、約6個〜約14個の炭素原子を有する脂肪族抽および芳香族油、約10個〜約40個の炭素原子を有するテルベン並びに式

(化1)

RCOR₁

(式中、RおよびR」は、約7個~約24個の炭素原子を互いに有するアルキル基である)を有するエステルから成る群より選択される請求項3に記載の組成物。

【請求項5】 前記非極性溶剤または弱極性溶剤が、6個~16個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素であり且つ組成物中に濃度15~55重量%で存在している請求項1に記載の組成物。

【請求項6】 前記極性溶剤が水であり且つ組成物中に 濃度15~85重量%で存在している請求項1に記載の 組成物。

【請求項7】 前記組成物が手動ポンプスプレーによって噴霧可能である請求項1に記載の組成物。

【請求項8】 前記組成物中に少なくとも1種類の固体 粒子および/または不混和液を含む請求項1に記載の組 成物。

【請求項9】 前記非極性溶剤または弱極性溶剤が、約6個~約16個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素である請求項6に記載の組成物。

【請求項10】 前記低分子量両親媒性物質がトリエチ レングリコールモノヘキシルエーテルである請求項9に 記載の組成物。

【請求項11】 前記両親媒性物質がトリエチレングリコールモノヘキシルエーテルである請求項6に記載の組成物

【請求項12】 表面張力が約10~35mN/mであ り、少なくとも極性溶剤、水溶性または水分散性界面活 性剤および非極性または弱極性溶剤を含み、そして互い にほぼ化学的に同一である3種類の共存しうる液相由来 である液体洗浄剤組成物であって、該3種類の共存しう る液相は、その状態の瞬時の変化が可逆平衡によってそ れら全部を1種類の単一相に変換しうるかまたはそれら を互いに一緒にして一つの連続体にして該組成物を生成 しうるような状態にあり、その第一相は極性溶剤に最も 富み、第二相は水溶性または水分散性界面活性剤に最も 富み、そして第三相は非極性または弱極性溶剤に最も富 み、そして該第一相および該第二相間の界面張力は0~ 約1x10-3mN/mであり、第二相および第三相間 の界面張力は0~約1x10^{- *} mN/mであり、そし て第一相および第三相間の界面張力は0~約1 x 10 - 3 mN/mである上記組成物。

【請求項13】 前記極性溶剤が濃度約15~約85重 量%で水であり、両親媒性物質は、両方とも約5(MPa)¹/²未満である部分極性パラメーターおよび水素 結合性パラメーターを有する水不溶性疎水性部分並びに 約10(MPa)¹/²より大の部分水素結合性溶解パラメーターを有する水溶性親水性部分を有する有機化合物であり;該両親媒性物質は濃度約5~約60重量%で存在し;そして前記非極性溶剤または弱極性溶剤は、約10(MPa)¹/²より大の分散溶解パラメーターお50よび約15(MPa)¹/²未満の水素結合性溶解パラ

メーターを有し、該非極性溶剤または弱極性溶剤は濃度 約15~約55重量%で存在している請求項15に記載 の組成物。

【請求項14】 前記非極性溶剤または弱極性溶剤が、約5個~約25個の炭素原子を有するアルカンおよびシクロアルカン、約12個~約24個の炭素原子を有するアリールアルカン、約6個~約14個の炭素原子を有する脂肪族油および芳香族油、約10個~約40個の炭素原子を有するテルペン並びに式

(化2)

(式中、RおよびR」は、約7個~約24個の炭素原子を互いに有するアルキル基である)を有するエステルから成る群より選択される請求項13に記載の組成物。

【請求項15】 前記非極性溶剤または弱極性溶剤が、 6個~16個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素であり 且つ組成物中に濃度15~55重量%で存在している請 求項12に記載の組成物。

【請求項16】 前記極性溶剤が水であり且つ組成物中 に濃度15~85重量%で存在している請求項15に記 載の組成物。

【請求項17】 前記組成物が手動ポンプスプレーによって噴霧可能である請求項12に記載の組成物。

【請求項18】 前記組成物中に少なくとも1種類の固体粒子および/または不混和液を含む請求項12に記載の組成物。

【請求項19】 前記非極性溶剤または弱極性溶剤が、 約6個~約16個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素で 30 ある請求項12に記載の組成物。

【請求項20】 前記界面活性剤が陰イオン界面活性剤である請求項12に記載の組成物。

【請求項21】 前記界面活性剤が陰イオン界面活性剤である請求項12(すなわち、6?) に記載の組成物。

【請求項22】 汚れで汚染された材料を処理してそれを遊離させるまたは除去する方法であって、該材料上の該汚れの位置に、汚れを遊離させるまたは除去する量の請求項12に記載の組成物を適用することを含む上記方法。

【請求項23】 前記組成物を、除去しにくい汚れで汚染された材料に対してその材料上の汚れの位置に予備処理剤として適用し、その適用後に汚れを水の適用によって除去する請求項22に記載の方法。

【請求項24】 前記組成物を、手洗いする前の付着物を有する皿、または皿洗い洗剤組成物が入っている皿洗い水中のこのような皿の上に予備処理剤として適用する請求項22に記載の方法。

【請求項25】 前記組成物を、洗濯用洗剤組成物が入っている洗浄水中で洗濯物を洗浄する前に、油性または 50

脂肪性の汚れで汚染された洗濯物の該汚れの位置上にプレスポッティング処理剤として適用する請求項22に記載の方法。

【請求項26】 表面張力が約10~35mN/mであ り、少なくとも極性溶剤、水溶性または水分散性低分子 量両親媒性物質および非極性または弱極性溶剤並びに水 溶性酸を含み、そして互いにほぼ化学的に同一である3 種類の共存しうる液相由来である液体洗浄剤組成物であ って、該3種類の共存しうる液相は、その状態の瞬時の 10 変化が可逆平衡によってそれら全部を1種類の単一相に 変換しうるかまたはそれらを互いに一緒にして一つの連 続体にして該組成物を生成しうるような状態にあり、そ の第一相は極性溶剤に最も富み、第二相は水溶性または 水分散性低分量両親媒性物質に最も富み、そして第三相 は非極性または弱極性溶剤に最も富み、水溶性酸が第一 相、第二相および第三相中に含まれ、そして該第一相お よび該第二相間の界面張力は0~約1x10-3mN/ mであり、第二相および第三相間の界面張力は0~約1 x10-3mN/mであり、そして第一相および第三相 間の界面張力は0~約1 x 10 - 8 mN/mである上記 組成物。

【請求項27】 前記極性溶剤が濃度約15~約85重量%で水であり、両親媒性物質は、両方とも約5(MPa)^{1/2} 未満である部分極性パラメーターおよび水素結合性パラメーターを有する水不溶性疎水性部分並びに約10(MPa)^{1/2} より大の部分水素結合性溶解パラメーターを有する水溶性親水性部分を有する有機化合物であり;該両親媒性物質は濃度約5~約60重量%で存在し;そして前記非極性溶剤または弱極性溶剤は、約10(MPa)^{1/2} より大の分散溶解パラメーターおよび約15(MPa)^{1/2} 未満の水素結合性溶解パラメーターを有し、該非極性溶剤または弱極性溶剤は濃度約15~約55重量%で存在している請求項26に記載の組成物。

【請求項28】 前記低分子量両親媒性物質が、アルキレングリコールアルキルエーテル、式

C。H。・・・・O-(CH。CH。O-)、一H (式中、xまたはyは1~6である)を有するポリオキシエチレン誘導体、約4個~約8個の炭素原子を有するポリオール、約5個~約7個の炭素原子を有するポリアミン、約5個~約7個の炭素原子を有するポリアミドおよび約2個~約4個の炭素原子を有するアルカノールから成る群より選択される請求項27に記載の組成物。

【請求項29】 前記非極性溶剤または弱極性溶剤が、約5個~約25個の炭素原子を有するアルカンおよびシクロアルカン、約12個~約24個の炭素原子を有するアリールアルカン、約6個~約14個の炭素原子を有する脂肪族油および芳香族油、約10個~約40個の炭素原子を有するテルペン並びに式

0 【化3】

RCOR,

(式中、RおよびR」は、約7個~約24個の炭素原子を互いに有するアルキル基である)を有するエステルから成る群より選択される請求項28に記載の組成物。

5

【請求項30】 前記非極性溶剤または弱極性溶剤が、 6個~16個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素であり 且つ組成物中に濃度15~55重量%で存在している請 求項26に記載の組成物。

【請求項31】 前記極性溶剤が水であり且つ組成物中 に濃度15~85重量%で存在している請求項26に記 載の組成物。

【請求項32】 前記組成物中に少なくとも1種類の固体粒子および/または不混和液を含む請求項26に記載の組成物。

【請求項33】 前記非極性溶剤または弱極性溶剤が、 約6個~約16個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素で ある請求項31に記載の組成物。

【請求項34】 前記低分子量両親媒性物質がトリエチ 20 レングリコールモノヘキシルエーテルである請求項34 に記載の組成物。

【請求項35】 汚れで汚染された材料を処理してそれを遊離させるまたは除去する方法であって、該材料上の該汚れの位置に、汚れを遊離させるまたは除去する量の請求項29に記載の組成物を適用することを含む上記方法。

【請求項36】 前記組成物を、除去しにくい汚れで汚染された材料に対してその材料上の汚れの位置に予備処理剤として適用し、その適用後に汚れを水の適用によって除去する請求項37に記載の方法。

【請求項37】 前記組成物を、手洗いする前の付着物を有する皿、または皿洗い洗剤組成物が入っている皿洗い水中のとのような皿に予備処理剤として適用する請求項37に記載の方法。

【請求項38】 前記組成物を、洗濯用洗剤組成物が入っている洗浄水中で洗濯物を洗浄する前に、油性または脂肪性の汚れで汚染された洗濯物の該汚れの位置上にブレスポッティング処理剤として適用する請求項37に記載の方法。

【請求項39】 汚れで汚染された材料を処理してそれを遊離させるまたは除去する方法であって、該材料上の該汚れの位置に、汚れを遊離させるまたは除去する量の請求項26に記載の組成物を適用することを含む上記方法。

【請求項40】 前記組成物を、除去しにくい汚れで汚染された材料に対してその材料上の汚れの位置に予備処理剤として適用し、その適用後に汚れを水の適用によって除去する請求項39に記載の方法。

【請求項41】 前記組成物を、手洗いする前の付着物 50

を有する皿、または皿洗い洗剤組成物が入っている皿洗い水中のとのような皿の上に予備処理剤として適用する 請求項39に記載の方法。

【請求項42】 前記組成物を、洗濯用洗剤組成物が入っている洗浄水中で洗濯物を洗浄する前に、油性または脂肪性の汚れで汚染された洗濯物の該汚れの位置上にブレスポッティング処理剤として適用する請求項39に記載の方法。

【請求項43】 前記組成物を表面上の親袖性汚れに噴霧し、該汚れがそれによって吸収されるまでその上に表面付着性液としてそれが残っている請求項39に記載の方法。

【請求項44】 前記組成物を表面上の親油性汚れに噴霧し、該汚れがそれによって吸収されるまでその上に表面付着性液としてそれが残っている請求項35に記載の方法。

【請求項45】 前記組成物を表面上の親油性汚れに噴霧し、該汚れがそれによって吸収されるまでその上に表面付着性液としてそれが残っている請求項22に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、場合により界面活性剤不含であり且ついずれの機械的作用も用いることなく脂肪またはタールの除去に有用である水性洗浄剤組成物に関する。特に、本組成物は、三臨界点付近で互いに一緒にして一つの連続体を生成する3種類の液相を含み、そとにおいて、該3種類の相はそれぞれ、極性溶剤、非極性溶剤または弱極性溶剤および水溶性または水分散性低分子量両親媒性物質を本質的に含む。

[0002]

【従来の技術】液相合成有機洗剤組成物は、ヒトの毛髪 用シャンプー用におよび皿の手洗い用(皿を機械洗浄す る自動皿洗いとは区別される) 皿洗い洗剤として長く用 いられてきた。液体洗剤組成物は、更に、床および壁を 清浄にするためのパイン油液の場合のように硬質表面洗 浄剤として用いられてきた。より最近になって、明らか にそれらが使用に好都合であり、瞬時に洗浄水中に不溶 性であり、そして「プレスポッティング」用途で用いて 引続きの洗浄によって洗濯物から汚れおよびしみを除去 するのを容易にすることができることから、それらが洗 **福用洗剤としても成功したことが実証された。液体洗剤** 組成物は、陰イオン、陽イオンおよび非イオン界面活性 剤、ビルダー並びに助剤から成り、助剤としては、親油 性汚れおよびしみに対して溶剤として作用しうる親油性 物質があった。上述の種々の液体水性合成有機洗剤組成 物は、ミセル分散液およびエマルジョンを生成すること によって洗浄水などの水性媒質中に油性の汚れを含む親 油性物質を乳化させるのに役立つ。

50 【0003】洗浄作用は、与えられた表面から汚れを除

6

去する多少複雑な工程と考えることができる。この工程において一般的に必要とされる駆動力は、機械的エネルギー(摩擦、摩耗、音波処理等)、液体による溶媒和、熱じょう乱、汚れ-溶剤界面張力減少、化学的改質(触媒または酵素に助けらるかまたは助けられない苛性アルカリ、酸性、酸化的、還元的加水分解)、汚れまたは汚れ残留懸濁(例えば、ミセル溶液中)等である。

【0004】洗浄作用が水液状ピヒクル中で起こる場合、概して、疎水性の汚れを除去するのに補助洗浄剤、特に、界面活性剤が必要とされる。更に、大部分の家庭 10 内の洗浄作業において、洗浄機序の成功は水/油界面張力の減少に基いている。一般的に認められた理論は、組成物と油との間に存在する低界面張力のために油性汚れが組成物中に容易に分散するかまたは均一に溶解するということである。

【0005】もう一つの説明を引き出すことができる。 低界面張力ゆえに、液体洗剤組成物は汚れ全体にまたは 支持体および汚れの間に容易に拡散し、それによって全 部の結合力を弱体化し;続いて汚れを支持体から自発的 に除去する。これが、最後には乳化される汚れを実際に 20 可溶化することなく油性汚れを除去する原因である。乳 化は汚れを除去する一つの機序であるが、親油性物質を 支持体から除去する場合に通常のエマルジョンよりもは るかに有効であるマイクロエマルジョンの生成の仕方が 最近発見された。このようなマイクロエマルジョンは、 英国特許第2,190,681号明細書並びに米国特許 出願第06/866,029号明細書、同第07/08 5,902号明細書、同第07/120,250号明細 書および同第07/267、872号明細書に記載され ており、その大部分は硬質表面対象、例えば、バスタブ および流しの洗浄に有用な酸性マイクロエマルジョンで あって、石鹸かすおよび石灰スケールをそこから除去す るのに特に有効である該マイクロエマルジョンに関す る。米国特許出願第07/267,872号明細書にお いて、マイクロエマルジョンは本質的に中性であってよ いし、しかもそれ自体が親油性汚れを支持体からマイク ロエマルジョン化するのに有効であると考えられる。米 国特許出願第07/313,664号明細書には、その ままでも希釈した状態でも皿を洗浄し且つそれらから脂 肪性付着物を除去するのに有用である軟質マイクロエマ ルジョン液体洗剤組成物が記載されている。このような 組成物は、マイクロエマルジョンの界面活性成分として 陰イオン系および陽イオン系洗剤の複合体を含む。

【0006】論及された種々のマイクロエマルジョンは、炭化水素であってよい親油性物質;1種類または複数の陰イオン系および/または非イオン系洗剤であってよい界面活性剤;ポリ低級アルキレングリコール低級アルキルエーテル、例えば、トリブロビレングリコールモノメチルエーテルであってよい補助界面活性剤;並びに水を含む。

【0007】マイクロエマルジョンの形の洗剤組成物の製造および使用は、洗浄力および脂肪性汚れの除去を有意に改良するが、本発明は、マイクロエマルジョンと比較されるように改良された洗浄を有する水性近三臨界洗浄剤組成物の生成によってまた更にそれらを改良する。【0008】場合により界面活性剤不含である本水性洗浄剤組成物は、機械的作用を用いることなく水基マイクロエマルジョンに匹敵する増大した脂肪およびタール除去能力を提供する。これらの水基マイクロエマルジョンはいずれも、本発明の好ましい界面活性剤不含組成物に

匹敵する界面活性剤を含む。

【0009】大部分の家庭内の洗浄作業において、洗浄 機序の成功は水/油界面張力の減少に基いている。この 機構において、相の熱力学により、超低界面張力は「臨 界点」、特に、近「三臨界点」と称する独特の組成物の 直近で達成されうると予想され、それらの性質は、グリ フィス(Griffiths) (ロバート(Rober t) B.) ウィーラー (Wheeler) (ジョン (J ohn) C.)、多成分系における臨界点(Criti cal points in multicompon ent systems) Phys. Rev. A, = ューヨーク、1970、2、(3)、(9月)、104 7~1064頁;グリフィス(ロバートB.)、3成分 および4成分流体混合物中の三臨界点に関する熱力学的 模型(Thermodynamic model fo r tricriticalpoints in te rnary and quaternary flui d mixtures.) <u>J. Chem. Phy</u> s., ランカスター, 1974, 60, (1), 195 ~206頁;ウィドム (Widom). B. 3成分およ び4成分流体混合物中の三臨界点(Tricritic al pointsin three- and fo ur-component fluidmixture s) <u>J. Phys. Chem.</u>, ワシントン, 197 3, 77, (18), 2196~2200頁; ウィドム (B.)、平衡状態にある三流体相の界面張力(Int erfacial tensions of thre efluid phases in equilibr ium.) J. Chem. Phys., ランカスタ ー, 1975, 62 (4) 1332~13360頁およ びラング(Lang)(J. C.) ウィドム(B.)、 三液相の平衡およびベンゼンーエタノールー水ー硫酸ア ンモニウム混合物中の三臨界点に対するアブローチ(E quilibrium of three liqui d phases and approach to the tricritical point in benzene-ethanol-water-amm onium sulhate ixtures) Ph ysics A, アムステルダム, 1975, 81A, 190~213頁: およびウィドム(B.) 三相平衡お

よび三臨界点 (Three-phase equili brium and the tricritical point.) キナン, メキシコ, 1981, 3, A. 143~157頁に広範囲に記載された。 【0010】とのような臨界組成物において界面活性剤 は不可欠なものではないということを指摘する必要があ る。更に、今日の洗浄システムで現在達成されるものよ りはるかに低い表面張力を得るのに三臨界点で正しくる ことは全く不可欠ではない。三臨界点理論が油の回収を 促進するために既に高度に吟味されてきたことに注目す ることは価値がある。これらの研究は、フレミング(F leming) (P. D.) ヴィナティエリ (Vina tieri) (J. E.)、多成分流体の相挙動(Ph ase behavior of multicomp onent fluids.) <u>J. Phys. Che</u> m., ワシントン 1977, 66, (7), 3147 ~3154頁およびヴィナティエリ(ジェームズ(Ja mes) E.) フレミング (ポール (Paul) D.) 、界面活性剤系の相挙動の表現における疑似成分 の使用(Use of pseudocomponen 20 h.)、<u>Handbuchder physik</u>, 19 ts in the representation of phase behavior of surf actant systems.) Soc. Pet. Eng. J., ダラス, 1979, 19, 289~30 O頁; フレミング (ポールD.) ヴィナティエリ (ジェ ームズ E.)、臨界点に近い多成分系の相容量挙動の 定量的解釈(Quantitative interp retationof phase volume b ehavior of multicomponent systems near critical po ints.) AIChE J., = == 19 79, 25, (3), 493~502頁; フレミング (ポール D.) ヴィナティエリ(ジェームズ E.) 界面活性剤を用いる油回収システムにおける臨 界現象の役割 (Role of critical p henomena in oil recovery systems employing surfact ants.) J. Colloid Interfac e Sci., ニューヨーク 1981, 81, (2), 319~331頁; ヴィナティエリ (ジェーム ズ) フレミング (ポール D.)、第三の油回収用界面 活性剤系の多変量の最適化(Multivariate optimization of surfacta

nt systemsfor tertiary oi

l recovery.) <u>Soc. Pet. Eng.</u> J., ダラス 1981, (2), 77~88頁;スミ

ス (Smith) (デュアン (Duane), H.)、

古典的液体の三臨界点付近の界面張力。臨界スケーリン

グ理論の予想の正当性に対する実験的証拠 (Inter

facial tensions near the

tricritical points of cla ssical liquids:experiment al evidence for the valid ity of theprediction of c ritical scaling theory.) J. Chem. Phys., ランカスター 1986, 85、1545~1558頁およびスミス (デュアン H.)、低張力に促進された油回収用の界面活性剤の設 計に対する補助としての三臨界点(Tricritic 10 al points as an aid to th e design of surfactants f or low-tension enhanced o il recovery.) AOSTRA J. Re s., エドモントン (アルバータ) 1984, (4), 245~265頁に広範囲に記載されている。 1926年に、コーンスタム(Kohnstamm) は、3種類の共存しうる流体相が一緒になり且つ同一に なる点である3成分液体混合物中の「第二順位の」臨界 点の理論的可能性を展開した。コーンスタム(P 26, 10巻, 4章, 混合物の熱力学 (Thermod ynamik der Gemische), 270~ 271頁, H. ガイガー (Geiger) およびK. シ ール (Scheel) (スプリンガー (SPRINGE R), ベルリン)。コーンスタムは、更に、このような 点を見出すことが極めて難しいことを強調した。 【0011】本発明の水性洗浄用近三臨界点組成物は、

濃厚な住宅用ケア製品および身体用ケア製品で用いるの に適切である。本発明の近三臨界点組成物は無害成分を 30 含む。本近三臨界点組成物は、場合により界面活性剤不 含である超濃厚洗浄用または状態調節用液体製品の製造 を可能にする。

【0012】本発明により、室温若しくはそれより冷た い温度または更に高温において親油性汚れで汚染された 材料を予備処理し且つ洗浄するのに適当な近三臨界点洗 浄剤組成物は、水などの極性溶剤、水溶性または水分散 性低分子量両親媒性物質および非極性または弱極性溶剤 を含み、そとにおいて3種類の相は三臨界点で一緒に一 つの連続体になった。本発明は、更に、親油性汚れなど 40 の汚れで汚染された対象および材料を本発明の組成物で 処理して、該材料上の該汚れの位置に対して汚染を遊離 させるまたは除去する量の本発明の三臨界点組成物を適 用することによって機械的作用を用いることなくこのよ うな汚れを遊離させ且つ除去する方法に関する。

【0013】本水性洗浄剤組成物は、3系列の臨界点の 境界である三臨界点にまたはその直近に存在する。三臨 界点は、3種類の共存しうる相全部が同時に同一になる 熱力学的点である。三臨界点において、極性溶剤(水) の混合相と低分子量両親媒性物質との間の界面張力は実 50 質的にゼロであり、低分子量両親媒性物質の混合相と非

極性溶剤(油)または弱極性溶剤との間の界面張力は実 質的にゼロであり、そして極性溶剤と非極性溶剤または 弱極性溶剤との間の界面張力は実質的にゼロである。し たがって、本発明の洗浄剤組成物の洗浄機序は、極性溶 剤/非極性溶剤界面張力がゼロの値に近づくようなその 減少に基いている。

【0014】本発明の組成物の転相温度 (PIT) は約 0~約80℃、更に好ましくは、約15~約40℃であ る。 転相温度は、水に対しておよび油に対して等親和性* *の低分子量両親媒性物質が存在する温度である。それ は、富水相と非極性溶剤相または弱極性溶剤相との間の 低分子量両親媒性物質の分配が一である温度である。す なわち、富水相中の低分子量両親媒性物質の重量分率は 非極性溶剤相中の低分子量両親媒性物質の重量分率と等

12

【0015】三臨界点組成物は、

【数1】

油の重量%

此率 (a) = · 水の重量光+油の重量光+添加剤の重量光

低分子量両親媒性物質の重量% 組成物100重量%

添加剤の重量%

比率(e) = -水の重量%+添加剤の重量%

(式中、水の重量分率は(1-g)(1-a)(1e) に等しく、aは約0.1~約0.9、更に好ましく は、約0.3~約0.7であり、gは約0.1~約0. 6、更に好ましくは、約0.2~約0.4であり、そし てeは約0~約0.5、更に好ましくは、約0.05~ 約0.25であり、添加剤は水溶性添加剤、極性補助溶 剤または電解質である)を有する。

【0016】添加剤は、溶剤構造を増強するかまたは破 壊するように水の構造を変更することができる水溶性分 子(電解質または有機物質)である。したがって、この ような化学物質を加えることにより、水中の電荷をもた ない有機成分、特に、両親媒性分子の溶解性が変更され る。上記化学物質は二つの種類に分類される。すなわ ち、塩析(またはコスモトロピック)物質は水の構造を 補強し、そして有機分子を水和するのにほとんど利用で きないようにする。(塩析および塩溶物質をそれぞれリ オトロープおよびヒドロトローブとも称する。)一方、 塩溶 (またはカオトロピック) 物質は水の構造を混乱さ せ、それによって「穴」に匹敵する作用を生じる。結果 として、それらは水中の極性有機分子の溶解性を増大さ

【0017】実際に、リオトロピック物質は、水を油お よび両親媒性物質双方と一層不相溶性にする。その結果 は、PITの減少および超三臨界特性の増大である。水 および油を「会合させる」のに必要とされる低分子量両 親媒性物質の量は、概して、塩析物質の存在下で増加す る。ヒドロトロピック物質は反対の作用を有する。

[0018]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、見掛粘度が 50 び

10² 秒⁻¹ で約1~約1,000cps、更に好まし くは、約1~約100cpsであり且つ表面張力が約1 0~約35mN/mである水性近三臨界点組成物であっ て、およそ重量で極性溶剤を15~85重量%;非極性 溶剤または弱極性溶剤を15~55重量%;および水溶 性または水分散性低分子量両親媒性物質を約5~約60 重量%含む上記組成物に関する。

【0019】したがって、本発明の目的は、機械的作用 を用いないかまたは用いる洗浄作業において有用である 水性三臨界点洗浄剤組成物を、脂肪およびタールを除去 するために、特に、該近三臨界点組成物を多孔質表面中 に浸透させることによって支持体に対する汚れの付着を 破壊するために提供することである。

[0020]

【課題を解決するための手段】本発明は、見掛粘度が1 0° 秒⁻¹ および25℃で約0.2~約1,000cp s、更に好ましくは、約1~約100cpsであり且つ 表面張力が約10~約35mN/mである水性近三臨界 点組成物であって、およそ重量で

- (a) 非極性溶剤若しくは弱極性溶剤またはそれらの混 合物を15~55%、更に好ましくは25~50%、そ して最も好ましくは30~45%;
- (b) 水溶性または水低分子量分散性両親媒性物質を5 ~60%、更に好ましくは10~50%、そして最も好 ましくは15~40%:
- (c)極性溶剤を15~55%、更に好ましくは20~ 40%、そして最も好ましくは25~35%、そとにお いて該組成物は場合により界面活性剤不含であり;およ

(d) 水溶性添加剤を $0\sim20\%$ 、更に好ましくは0. $5\sim15\%$ 、そして最も好ましくは $1.0\sim10\%$ 含む 上記組成物に関する。

【0021】本発明の水性近三臨界点組成物は、三臨界 点組成物中に選択的成分を含むことによって商業用およ び工業用双方の用途の製造用基礎配合として用いること ができる。種々の用途に対して生成することができる典 型的な組成物は、口腔用組成物、化粧品、ハンドクリー ム、美顔用クリーム、アイシャドー、リップスティッ ク、金属艶出剤、織物洗浄剤、シャンブー、床洗浄剤、 洗浄用ペースト、タイル洗浄剤、バスタブ洗浄剤、漂白 組成物、軟膏、オーブンクリーナー、しみ抜き剤、織物 柔軟剤、漂白プレスポッター、皿洗い用プレスポッタ ー、自動皿洗い用組成物、洗濯用プレスポッター、薬剤 組成物、石炭スラリー、石油掘削泥、洗浄用プレスポッ ターおよび落書きまたはペイントリムーバー、グラウト 用防カピクリーナー、印刷回路板用フラックスリムーバ ー、エンジンクリーナーおよび脱脂剤、印刷機用の脱イ ンキ組成物、並びに漏出した原油で汚染された海岸線の ための海岸線洗浄剤、更には、口腔疾患の処置などの医 20 療処置に関する洗浄機序かまたは薬剤使用の供給のため に腔中または多孔質表面中に供給される必要がある活性 成分を含む何等かの組成物である。

【0022】本発明は、場合により界面活性剤不含であり、表面張力が25℃で約10~約35mN/mであり、互いにほぼ化学的に同一である3種類の共存しうる液相由来である液体洗浄剤組成物であって、該3種類の共存しうる液相は互いに一緒に一つの連続体になって該組成物を生成しており、そこにおいて、第一相は大部分が極性溶剤であり、第二相は大部分が水溶性または水分30散性両親媒性物質であり、そして第三相は大部分が非極性溶剤または弱極性溶剤であり、該第一相および該第二相間の界面張力は0~約1x10⁻³mN/mであり、第二相および第三相間の界面張力は0~約1x10⁻³mN/mであり、そして第一相および第三相間の界面張力は0~約1x10⁻³mN/mであり、そして第一相および第三相間の界面張力は0~約1x10⁻³mN/mであり、そして第一相および第三相間の界面張力は0~約1x10⁻³mN/mであり、そして第一相および第三相間の界面張力は0~約1x10⁻³mN/mである上記組成物に関

[0023] 好ましい組成物において、極性溶剤[第一相である] は、[例えば] 濃度約15~約85重量%で水であり、低分子量両親媒性物質は、両方とも約5 (M 40 Pa) 1/2 未満である部分ハンセン極性バラメーターおよび水素結合性パラメーターを有する水不溶性疎水性部分並びに約10 (MPa) 1/2 より大の部分ハンセン水素結合性溶解パラメーターを有する水溶性親水性部分を有する有機化合物であり;該両親媒性物質は濃度約5~約60重量%で存在し;そして非極性溶剤または弱極性溶剤は、約10 (MPa) 1/2 より大のハンセン分散溶解パラメーターおよび約15 (MPa) 1/2 未満のハンセン水素結合性溶解パラメーターを有し、濃度約15~約55重量%で存在している。 50

【0024】極性溶剤の主な特徴は、それが低分子量両 親媒性物質と水素結合を生成する能力を有し、そして極 性溶剤の誘電率が35より高いことである。水以外に、 本組成物で用いるのに適当な他の極性溶剤は、ホルムア ミド、グリセロール、グリコールおよび過酸化水素並び にそれらの混合物である。前述の極性溶剤は水と混合し て混合極性溶剤系を生成することができる。近三臨界点 組成物中の水などの極性溶剤の濃度は、約15~約55 重量%、更に好ましくは約20~約40重量%である。 【0025】本水性近三臨界点組成物の有機非極性また は弱極性溶剤成分は、よどれに対する溶剤を含み、親油 性であり、そして適当な油、例えば、約5個~約25個 の炭素原子を有する脂肪族炭化水素であるのが好ましく 且つ式C。H2n+2(式中、nは5~25、更に好ま しくは6~16である)を有する非極性油である。この ような脂肪族炭化水素は、直鎖パラフィンまたはイソパ ラフィンであるのが望ましく、これらの内、飽和であり 且つ6個~16個の炭素原子を有するものが好ましく、 8個~18個の炭素原子を有するイソパラフィンも好ま しい。最も好ましい脂肪族炭化水素溶剤はデカンであ る。非極性溶剤または弱極性溶剤のハンセン分散溶解バ ラメーターは25℃で少なくとも10(MP a) 1/2、更に好ましくは、少なくとも約14.8 (MPa) 1/2 であり、ハンセン極性溶解パラメータ ーは約10 (MPa) 1/2 未満であり、そしてハンセ ン水素結合性溶解パラメーターは約15 (MPa) 1/2 未満である。非極性溶剤または弱極性溶剤の選択 において、考慮されるべき重要なパラメーターは、疎水 性鎖の長さおよび立体配置、分子の極性並びにその分子 容である。

[0026]25℃で水中に5重量%未満可溶性である 非極性溶剤または弱極性溶剤は、約5個~約25個の炭 素原子、更に好ましくは約6個~約16個の炭素原子を 有するアルカンむよびシクロアルカン;約12個~約2 4個の炭素原子を有するアリールアルキル;約10個~ 約40個の炭素原子、更に好ましくは約10個~約30 個の炭素原子を有するテルペン;並びに式

[164]

RCOR₁

(式中、RおよびR」は、約7個〜約24個の炭素原子、更に好ましくは約8個〜約20個の炭素原子を互いに有するアルキル基である)を有するエステルから本質的に成る群より選択される。若干の典型的な非極性溶剤または弱極性溶剤は、ヘキサデカン、テトラデカン、フェニルヘキサン、酢酸デシル、2-ウンデカノン、リモネン、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、アジピン酸ジイソプロビル、乳酸セチルおよびリンゴ酸ジオクチル並びにそれらの混合物である。

【0027】近三臨界点組成物中の非極性溶剤または弱 極性溶剤の濃度は約15~約55重量%、更に好ましく は約25~約40重量%である。

15

【0028】近三臨界点組成物中の低分子量両親媒性物 質の濃度は約5~約60重量%、更に好ましくは約15 ~約40重量%である。

【0029】本組成物の低分子量両親媒性物質は、極性 溶剤および非極性溶剤と結合することができる少なくと も二つの部分から成る分子である。低分子量両親媒性物 質の分子量の増大は水/油結合能力を増大させ、極性溶 10 剤および非極性溶剤または弱極性溶剤を結合するのに一 層少ない低分子量両親媒性物質が必要とされることを意 味する。少なくとも一部分は本質的に疎水性であり、ハ*

		12/11		
蓋	分子量	d d	d _p	đ H
-сн ₂ -он	31	15.5	16. 1	25.4
-CH ₂ -NH ₂	3 0	13.8	9. 3	16.7
-co-NH ₂	4 4	13	14. 1	13.4
-cH2-NH-CO-NH2	73	13.7	11. 4	13.6
-CH2-EO-OH	75	14.9	3. 1	17. 5
-сн ₂ -ео ₂ -он	119	14.8	2. 6	14.8
-СН ₂ -ЕО ₃ -ОН	163	14.7	2. 1	18.3
$-CH_2-EO_4-OH$	207	14.7	1. 9	12. 4
-соо-сн	5 9	13.7	8. 3	8
-со-снз	43	16. 5	17. 9	6.8
-c ₃ H ₇	43	13.7	0,	0
-c ₄ H ₉	5 7	14. 1	0	0
-c ₁₀ H ₂₁	141	15.8	0	0

との表は、種々の基の溶解パラメーターを示す。 水素結 合性溶解パラメーターは常に10より大であるので、第 一系列は両親媒性分子の親水性部分として用いることが できる。最後の基は、それらの極性および水素結合性溶 解パラメーターが1未満であるので、両親媒性物質の疎 水性部分として用いることができる。中央にある基(エ ステルおよびケトン)は、両親媒性分子に有意に寄与す るものとして用いることができない。両親媒性物質はケ トンまたはエステル機能を含むことがあるが、これらの 40 機能が両親媒性物質性能に直接寄与しないことは注目す べきである。d。は、室温で測定されるハンセン分散浴 解パラメーターであり:d。は、室温で測定されるハン セン極性溶解パラメーターであり; d n は、室温で測定 されるハンセン水素結合性溶解パラメーターである。特 に、濃度約5~約60重量%、更に好ましくは約15~ 約40重量%で存在する好ましい低分子量両親媒性物質 は、式

 $C_x H_{2x+1} - O - (CH_2 CH_2 - O -)_y - H$ (式中、xおよび/またはyは1~6、更に好ましくは 50 ーテル、トリプロピレングリコール-n-ブチルエーテ

*ンセン部分極性および水素結合性溶解パラメーターは5 (MPa) 1/2 未満である。少なくとも一部分は本質 的に水溶性であり、ハンセン部分水素結合性溶解バラメ ーターは10 (MPa) 1/2 であるかそれより大であ る。

16

【0030】親水性および疎水性部分を決定するため に、低分子量両親媒性分子(両親媒性物質)は以下の規 則にしたがって切断される必要がある。すなわち、疎水 性部分はいずれの窒素または酸素原子も含むべきではな い:親水性部分は、概して、酸素または窒素原子に対し て直接結合した炭素原子を含むヘテロ原子を含む。

【表1】

[0031]

1~6である)を有するポリオキシエチレン誘導体、約 4個~約8個の炭素原子を有するポリオール、約5個~ 約7個の炭素原子を有するポリアミン、約5個~約7個 の炭素原子を有するポリアミド、約2個~約4個の炭素 原子を有するアルカノールおよび式

【化5】

(式中、R"は、約1個~約8個の炭素原子を有するア ルキレン基であり、xは0~2であり、そしてyは約1 ~約5である)を有するアルキレングリコールアルキル エーテルから本質的に成る群より選択される。低分子量 両親媒性物質の分子量は約76~約300、更に好まし くは約100~約250である。特に好ましい低分子量 両親媒性物質は、プロピレングリコールーnーブチルエ

ル、プロビレングリコールー t ー ブチルエーテル、プロビレングリコールメチルエーテル、ヘキサンジオール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノヘキシルエーテル並びにそれらの混合物、例えば、約2:1~約1.5:1の比率のプロビレングリコールーnーブチルエーテルおよびプロビレングリコールメチルエーテルである。

【0032】前記の低分子量両親媒性物質から生成される近三臨界点組成物は、これらの前記の低分子量両親媒 10性物質が界面活性剤として分類されていないので界面活性剤不含である。

【0033】しかしながら、近三臨界点組成物は、場合 により、極性溶剤と、非極性または弱極性溶剤と、低分 子量両親媒性物質および界面活性剤の混合物での界面活 性剤とから生成することができ、低分子量両親媒性物質 を用いることなく界面活性剤を用いる場合、界面活性剤 は組成物中に濃度約5.0~約25.0重量%で存在す る。界面活性剤を低分子量両親媒性物質含有組成物中で 用いる場合、界面活性剤の濃度は約0.1~約25重量 20 %であり且つ低分子量両親媒性物質の濃度は約5~約6 0重量%である。本発明において用いることができる界 面活性剤は、非イオン、陰イオン、アミンオキシド、陽 イオンおよび両性界面活性剤並びにそれらの混合物から 成る群より選択される。界面活性剤を単独で用い且つ低 分子量両親媒性物質を用いない場合、好ましくは、界面 活性剤のHLBは約7~約14である必要がある。界面 活性剤が低分子量両親媒性物質のセットのサブセットで あることは理解されるべきである。低分子量両親媒性物 質は界面で、例えば、油および水の界面で凝集体を生成 30 しないが、むしろ低分子量両親媒性物質は溶液中に一様 に分布している。ところが、界面活性剤は種々の相間 (空気/液体:液体/液体:液体/固体)の界面で濃縮 しがちであり、それによって界面で凝集体を生成し且つ 上記共存しうる相間の界面張力を減少させる。例えば、 界面活性剤は油/液体界面で凝集体を生成し、しかも界 面活性剤は溶液中に一様に分布していない。

【0034】更に、本組成物は、場合により極性溶剤の他に、非極性または弱極性溶剤および水分散性両親媒性物質、水溶性酸を濃度約0.1~約15.0重量%、更40に好ましくは約1~約10重量%で含むことができる。【0035】近三臨界点組成物の活性酸性成分は、場合により、近三臨界点組成物のpHを1~4の範囲まで低下させるように十分に強いカルボン酸でありうる。種々のカルボン酸がこの機能を果たすことができるが、浴室表面から石鹸かすおよび石灰スケールを効果的に除去すると同時になお組成物を脱安定化しないことが分かったものはポリカルボン酸であり、これらの内のジカルボン酸が好適である。シュウ酸からセバシン酸までの2個~10個の炭素原子を有するものを含むジカルボン酸基の50

内、スペリン酸、アゼライン酸およびセバシン酸は一層低い溶解性を有し、したがって、本近三臨界点組成物中において他の二塩基性脂肪族脂肪酸ほど有用ではなく、それらいずれも飽和および直鎖状であるのが好ましい。シュウ酸およびマロン酸は還元剤としても有用であるが、精巧な硬質表面洗浄用には強すぎることがある。好ましいこのような二塩基酸は、2個~10個の炭素原子の酸範囲の中央部分のもの、コハク酸、グルタル酸、アジビン酸およびピメリン酸、特に、混合物での幸いにも商業的に入手化可能であるそれらの内の最初の3種類である。二酸は、本発明の近三臨界点組成物中に含まれた後に部分的に中和されて、最大の機能的有効性に望ましい近三臨界点組成物中のpHを無事に生じることができる。

【0036】リン酸は、洗浄される酸感受性表面をその存在によって保護するのに役立つ追加の酸の一つである。三塩基酸であっても、それを部分的に中和して望ましい範囲の組成物pHを得ることができる。例えば、それを部分的に中和して二リン酸、例えば、NaH2PO4またはNH4H2PO4にすることができる。

【0037】酸感受性表面を本組成物のジカルボン酸の 溶解作用から保護するための2種類の追加の酸のもう一方であるホスホン酸は、明らかに理論的にのみ存在するが、その誘導体は安定であり且つ本発明の実施において 有用である。このようなものは、本明細書中でその用語 が用いられるホスホン酸であると考えられる。ホスホン酸は、構造

【化6】

(式中、Yは任意の適当な置換基であるが、好ましく は、YはアルキルアミノまたはN置換アルキルアミノで ある)を有する。例えば、本組成物の好ましいホスホン 酸成分は、式N(CH2PH2O3)を有するアミノト リスー (メチレンホスホン)酸である。他の有用なホス ホン酸には、エチレンジアミンーテトラ(メチレンホス ホン) 酸、ヘキサメチレンジアミン-テトラ (メチレン ホスホン) 酸およびジエチレントリアミン-ペンタ (メ チレンホスホン)酸がある。このような種類の化合物 は、1個~3個のアミノ窒素;低級アルキレンが1個ま たは2個の炭素原子を有している3個または4個の低級 アルキレンホスホン酸基:およびそれぞれ2個~6個の 炭素原子を有する0~2個のアルキレン基の範囲で含む アミノアルキレンホスホン酸として記載することがで き、1個または複数のアルキレンが存在し、そしてアミ ノアルキレンホスホン酸中に多数のこのようなアミノ窒 素が存在する場合にアミノ窒素と結合している。近三臨 界点組成物の望ましいpHで部分的に中和されていても

(11)

よいこのようなアミノアルキレンホスホン酸は、本発明 の洗浄剤中において、特に、リン酸と一緒に存在する場 合に望ましい安定化および保護効果を有し、洗浄剤の1 種類または複数の二酸成分によるヨーロッパエナメル表 面に対する有害な作用を防止することが分かった。通 常、リン酸塩は、存在する場合、存在するリン酸基およ び/またはホスホン酸基それぞれの一塩である。効果的 に石鹸かすに作用し且つ硬質表面、例えば、セラミック タイル、タイル間のポルトランドセメントおよびアクリ ルラテックスグラウト、磁器、磁製エナメル、ガラス、 ガラス繊維並びに金属(例えば、クロムめっきおよびニ ッケルめっき) 表面から容易に除去しうる形にそれを変 換するのに十分な酸性度を有する全有機酸の内、グルタ ル酸若しくは部分的に中和された塩またはそれらのイオ ンの形は、それが効果的に働き且つ有害な負の性質がほ とんどないので極めて好ましいが、若干の場合におい て、カルシウムおよびマグネシウム高級脂肪酸を酸性ま たは部分的に中和された形に変換して、それらが(石鹸 かすの形で) 汚染している硬質表面からそれらを除去す るのを助けることができる他の酸も(それらの有害な性 20 質があるとしても許容しうる場合) 用いることができ

. . . .

【0038】このような酸としては、水不溶性カルシウ ム塩を生成しないものがある。例えば、酢酸、コハク 酸、プロピオン酸およびクエン酸をある種の状況におい て用いることができる。しかしながら、クエン酸は金属 イオン封鎖性酸であり、隣接するセラミックタイル間に 用いられたグラウト中の炭酸カルシウムからカルシウム を除去する性質があってその使用に有害であり、そして 他の前述の酸は、許容できない臭気ゆえにおよび/また 30 はそれらがヒトの鼻および/または呼吸刺激を引起とす のでしばしば不十分である。当然ながら、使用状況下に おいて毒性であるこのような酸も避けることが好まし い。したがって、グルタル酸をこのような石鹸かすに作 用する酸として用いることが好ましい。続いて、本発明 の洗浄剤の製造中にそれを望ましいp H範囲に部分的に 中和しうる(するのが一般的である)が、このような酸 の塩を用いることおよびそれらを望ましいpHに変換す ることは、更に本発明の範囲内であり、このような作業 双方の製品が同一であることは理解される。したがっ *40

> H₂ O 安息香酸N a

トリエチレングリコールヘキシルエーテル

酢酸ヘプチル 酢酸ノニル

三臨界点または近三臨界点状態にある本発明の範囲内の 組成物の配合の変化は容易に確認することができ、そし て本発明は、その実験実施例を含む本明細書を相図形と 一緒に論及した場合に容易に理解される。

*て、「部分的に中和されたグルタル酸」を論及すること により、それは、部分酸性化グルタル酸塩(グルタレー ト)から、望ましいpHの部分中和グルタレートを洗浄 剤の他の成分と一緒に直接含むことによって得られたと のような生成物も含むことを意味する。

【0039】本組成物は、場合により、ヒドロトロピッ クまたはコスモトロピックでありうる水溶性カオトロピ ック添加剤を約0.1~約15重量%、更に好ましく は、約1~約5重量%含むことができる。ヒドロトロピ ック物質は水の構造を弱体化し(塩溶効果)、それによ って水を両親媒性物質用の改良された溶媒にし、コスモ トロピック(リオトロピック)物質は水の構造を増強し (塩析効果)、それによって水を両親媒性物質用には更 に劣る溶媒にする。典型的なヒドロトロピック物質は、 酢酸、エタノール、イソプロパノール、安息香酸ナトリ ウム、トルエンスルホン酸ナトリウム、キシレンスルホ ン酸ナトリウム、エチケングリコール、プロピレングリ コール、ヨウ化物の金属塩、チオシアン酸塩の金属塩、 過塩素酸塩の金属塩、グアニジミウム塩である。カオト ロピック添加剤の使用は、近三臨界点組成物を生成する のに用いられる極性溶剤、両親媒性物質および非極性溶 剤の重量百分率を変化させることができる。

【0040】本発明の水性近三臨界点組成物の列挙され た成分の他に、歯科用、皿洗い用、洗濯用および他の洗 浄力用途のための補助材料が存在していてもよく、それ らの材料としては、発泡増強剤、例えば、ラウリン酸ま たはミリスチン酸ジェタノールアミド; 発泡抑制剤(望 まれる場合)、例えば、シリコーン、高級脂肪酸および 高級脂肪酸石鹸:防腐剤および酸化防止剤、例えば、ホ ルマリンおよび2、6-ジ-t-ブチル-p-クレゾー ル:pH調整剤、例えば、硫酸および水酸化ナトリウ ム;香料;並びに着色剤(染料および顔料)を挙げると とができる。

【0041】水性近三臨界点組成物は、酵素および/ま たは漂白剤を含む洗浄剤組成物、例えば、漂白剤、少な くとも1種類の酵素および適当なリン酸塩または非リン 酸塩ビルダー系を含むことができる織物洗剤用組成物ま たは自動皿洗い用組成物を製造するのに用いることがで きる。

【0042】典型的な洗浄剤組成物は、

19.24%

1.0 %

32.5 %

35.44%

11.81%

の相図形であり、そこにおいて13は三臨界点組成物を 示す。図面に関して、図1に「x」で印した点23の組 成物は、水中5%の安息香酸Na溶液56.25重量 %、トリエチレングリコールモノヘキシルエーテル25 【0043】図 $1\sim2$ は、実施例1の組成物CおよびD 50 重量%および油(酢酸 \sim フチル/酢酸ノニルの比率3:

1の混合物) 18. 15重量%を含む。

【0044】本発明の組成物の成分および機能的であり うるその比率についての前の説明において、本発明の範 囲内の好ましい組成物に関する境界が得られたが、本発 明の近三臨界点組成物を製造する探求者が特定の組成物 の相図形によって示された組成物の比率を、望ましい組 成物が近三臨界区域内にあるように選択するということ は明らかである。同様に、選択された三臨界点組成物 は、水との接触によって親油性汚染が支持体から除去さ れるようにあるべきである。

21

【0045】相図形のプロッティングに関しておよび望 ましい三臨界点組成物の配合を決定するために発明者に よって着手された実験において、本発明の範囲内の多数 の異なる組成物が製造され且つ特性決定された。

【0046】本発明の近三臨界点組成物を製造すること は、それらが三臨界点状態の転移を促進するためのエネ ルギーの追加をほとんど必要とせずに自発的に生成する 傾向があるので比較的簡単である。しかしながら、組成 物の均一性を促進するには、通常は混合を行ない、そし て強制的ではないが、最初に両親媒性物質および水を一 20 緒に混合した後に非極性溶剤または弱溶剤成分を混合す ることが望ましいことが分かった。通常、熱を用いるこ とは不可欠ではなく、大部分の混合は約20~25℃ま たはそれ以上で実施するのが好ましい。

【0047】本発明の近三臨界点組成物のプレスポッテ ィングおよび手動洗浄使用は複雑ではなく、独特のまた は変則的な操作を必要としない。したがって、このよう な近三臨界点組成物は、他の液体プレスポッティングお よび洗剤組成物と同様に用いることができる。

【0048】本発明の近三臨界点組成物は、このような 30 【表2】 表面に対してその上に注ぐことによって、布若しくはス

ポンジで塗布することによってまたは様々な他の接触手 段によって適用することができるが、それらの粘度に応 じて、手または指圧操作スプレーまたはスクィーズボト ルから支持体上にそれらを噴霧することによる噴霧の形 でそれらに適用するのが好ましい。このような応用は、 親袖性(通常、脂肪性または袖性)汚れが除去されるべ き皿、壁または床などの硬質表面上に適用することがで きるし、またはモーター油などの親油性汚れで予め汚染 された洗濯物などの織物上に適用することができる。本 発明の組成物は洗剤として用いることができるし、そし てそれ自体を、皿洗い、床および壁洗浄および洗濯にお いて液体洗剤が通常用いられる同様の方法で用いること ができるが、それらをプレスポッティング剤として更に 用いることは好適であり、その用途において、それらが 支持体に対する親油性汚れの付着を遊離させるのに極め て有用であることが分かっており、それによって、更に 多数の同様の本発明の洗剤組成物の適用によりまたは種 々の市販の洗剤組成物を液体、バーまたは粒状形態で適 用することによりはるかに容易に洗浄を促進する。

[0049]

【実施例】

実施例 1

以下の実施例は本発明を例証するが制限しない。特に断 らない限り、これらの実施例中、本明細書中および請求 の範囲における部はいずれも重量百分率であり、そして 温度は全て0℃においてである。

【0050】配合物A~Gまでを下記の手順したがって 製造した。

[0051]

実施例 1

	 		- CARPATE				
組成物	A	В	С	D	E	F	G
水	30. 5	27	19. 38	25. 31	40.7	35. 71	33. 03
ジエチレングリ コールプチルエ ーテル	39						
トリエチレング リコールヘキシ ルエーテル			32	32. 5		28. 57	33. 94
エタノール		15. 33					
プロパノール	·	30. 67					
ドパノール 91~25					5. 58		
ドパノール 91~5					8. 37		
酢酸ヘプチル	<u> </u>		35. 7	16. 875			
酢酸ノニル		•	11. 9	16.875			
酢酸デシル	30. 5						
酢酸トリデシル		27					
4ーヘプタノン						 	33. 03
2-ウンデカノン						35. 71	
オクタン					42. 84		
グルタル酸				8. 44			
安息香酸ナトリウム			1.02				
作酸1M溶液					0.37		
イソセリン二酢酸、 ナトリウム塩					21.14		
貼度(25℃, 100秒 ^{—1} , Pa. 秒)	7×10 ⁻³	4×10 ⁻³	8×10 ⁻³	1×10 ⁻²	5×10 ⁻³	8×10 ⁻³	6×10 ⁻³
技面張力 (mN/m)	25. 8	25. 1	25. 5	26. 5	21. 3	26. 5	25. 9
5れ除去性能(*)							
タール汚れ	XX	X	XXX	XX	XX	XXX	XXX
脂肪汚れ	XXX						
5鹸かす	XX	X	XX	XXX	XX	XX	XX
			L			[1

(*)性能は、数滴の組成物を汚れの上に注いだ後に汚 40 粘度測定はカリムド (Carrimed) において25 れが除去される程度として評価され、約1分間の間いず れの機械的作用も用いることなくそれに作用させ且つそ れを水で濯ぎ洗浄する。

23

【0052】XXX=完全に除去された。XX=部分的 に除去された。X=ほとんど除去されない。

【0053】組成物A~Gまでは、最初に両親媒性物質 および水または水と添加剤の溶液を室温で混合しながら 生成することによって製造された。この溶液に対して室 温で非極性溶剤(油)または弱極性溶剤を混合しながら 加えて、近三臨界点組成物A~Gまでを生成した。見掛 50 する。

℃で行なった。表面張力測定はラウダ(Lauda)に おいて25℃で実施した。

【0054】本発明をその種々の実施態様および図面に 関して記載したが、当業者が、彼等以前の本明細書によ って本発明から逸脱することなく代替物および同等物を 用いることができることは明らかであるので、これらに 制限されると考えるべきではない。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の水性三臨界点組成物の相図形を図示

【図2】実施例1の水性三臨界点組成物の相図形を図示* *する。

25

